sich hieraus auf das Vorhandensein einer kleinen Menge von Trimethylamin schliessen.

Die Flüssigkeit, welche bei der Abscheidung der Seife durch Kochsalz zurückblieb, wurde auf Glycerin versucht.

Sie wurde eingedampft, erkalten gelassen, von den herauskrystallisirten Salzen durch Abgiessen getrennt, neuerdings eingedampft und zuletzt mit Schwefelsäure neutralisirt. Es schied sich eine reichliche Menge einer öligen stark riechenden Säure ab, welche alle Eigenschaften der Valeriansäure trug. Die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure wurde wieder mit Kalk weggenommen, und das Glycerin zuletzt mit Alkohol ausgezogen. Ich erhielt auf diese Weise nur eine sehr kleine Menge von Glycerin, an welchem sich jedoch alle charakteristischen Eigenschaften desselben, selbst die Zerlegung in Acroleïn bei der trockenen Destillation nachweisen liessen.

Die eben beschriebenen Versuche zeigen also, dass das Fett des *Physeter macrocephalus* der Hauptmasse nach aus Wallrath besteht, dass das flüssige Fett eine neue Ölsäure, die Physetölsäure ($C_{32} H_{30} O_4$) eine kleine Menge einer festen fetten Säure, Valeriansäure und Glycerin, das beigemischte Ammoniak aber kleine Mengen von Trimethylamin enthalte.

Über die Ursache des plötzlichen Erstarrens übersättigter Salzlösungen unter gewissen Umständen.

Von **A. Lieben**,

Hörer der Technik.

(Vorgelegt von dem w. M., Prof. A. Schrötter.)

Es ist eine schon lang bekannte Thatsache, dass gesättigte Lösungen mancher Salze weit unter die Temperatur, bei der sie gesättigt wurden, abgekühlt werden können, ohne dass die Salze herauskrystallisiren, dass dies aber durch äussere Veranlassungen oft plötzlich herbeigeführt wird. In hohem Grade kommt dieses Verhalten einer übersättigten Glaubersalzlösung zu.

Die plötzliche Krystallisation wird eingeleitet durch einen in die übersättigte Lösung getauchten festen Körper oder auch durch Berührung mit der freien Luft, wozu jedoch, nach den jetzigen Angaben, meist noch Bewegung der Flüssigkeit erforderlich ist.

Berthollet[1]), Gay Lussac und Thénard erklärten diese Erscheinungen durch die Trägheit der Molecüle, welche den unveränderten Zustand bei der Abkühlung unter die Temperatur der Sättigung möglich macht und welche erst durch eine der Flüssigkeit ertheilte Bewegung überwunden werden muss, bevor die kleinsten Theilchen den die Krystallisation bedingenden Kräften folgen können. Mit dieser Erklärung im Widerspruche, steht die Beobachtung, dass ein Glasstab, der vor dem Eintauchen erhitzt wurde, nach dem Erkalten seine Wirksamkeit auf eine übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron vollkommen verliert und dass diese durch einen solchen in starke Bewegung versetzt werden kann ohne zur Krystallisation zu kommen.

Eine andere Ansicht sprach Loewel[2]) aus, der sich seit mehreren Jahren damit beschäftigt, die Wirkung verschiedenartiger Körper insbesondere aber der Luft auf übersättigte Lösungen von schwefelsaurem Natron zu untersuchen. In einer langen Reihe von sehr sorgfältig angestellten Versuchen überzeugte er sich, dass ein durch eine solche Lösung geleiteter Luftstrom schon nach mehreren Minuten das Erstarren derselben herbeiführt, und dass dies in keiner Weise von dem natürlichen Feuchtigkeitszustande der Luft abhängig sei. Er wies ferner nach, dass, wenn die Luft vorher durch Wasser, Schwefelsäure, Ätzkali, Baumwolle oder selbst durch leere Gefässe geleitet worden ist, sie die Fähigkeit die Lösung fest zu machen in einem ganz auffallenden Grade verliert. In Beziehung auf diese Erscheinung nennt er die Luft in ihrem natürlichen Zustande „*dynamique*“, die künstlich veränderte (Loewel glaubt in Folge der Reibung) „*adynamique*“ und betrachtet die hierher gehörigen Phänomene als die Wirkung der katalytischen Kraft.

Es ist der Zweck der vorliegenden Mittheilung, zu zeigen, dass die in Frage stehende Erscheinung in den Bereich gewöhnlicher und bereits bekannter Kräfte gehöre und jede Einführung einer neuen Hypothese zur Erklärung derselben überflüssig sei. Ich ging hierbei von der Ansicht aus, dass das unter gewissen Umständen erfolgende plötzliche Erstarren einer übersättigten Glaubersalzlösung eine jener zahlreichen Wirkungen der gesteigerten Adhäsion ist, wie sie Körper in feiner Vertheilung hervorzubringen im Stande sind. Nach

---

[1]) Statique chim. I. S. 32.

[2]) Annales de Chim. et de Phys. (3) XXIX, S. 62, (3) XXXVII, S. 155 und S. 179.

dieser Anschauung wirkt die Luft nur durch den stets in ihr suspendirten Staub, indem er beim Öffnen des Gefässes, besonders aber beim Schütteln an der Luft, mit der Flüssigkeit in vielfache Berührung kommt und dadurch das Erstarren derselben einleitet. Er bringt nämlich an den Berührungsstellen die Moleküle des gelösten Salzes einander näher; es entstehen kleine Krystalle, die sich sogleich wie in einer Mutterlauge vergrössern, nur dass bei der ausserordentlichen Concentration der Lösung dieses Anwachsen so rasch und vollständig vor sich geht, dass fast die ganze Flüssigkeit erstarrt. Ebenso erklärt sich die Wirkung eines an freier Luft liegenden Körpers, z. B. eines Glasstabes. Jeder solche Körper ist nämlich mit einer Staubschichte bedeckt, die durch Adhäsion und Feuchtigkeit an seiner Oberfläche festgehalten wird; dieser Staub ist es aber, welcher die beobachtete Wirkung auf die übersättigte Lösung ausübt. Zur Begründung dieser Ansicht habe ich folgende Versuche angestellt, die, wie ich hoffe, keinen Zweifel über die Richtigkeit derselben übrig lassen werden.

Erster Versuch. Eine übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron (die man sich am leichtesten verschaffen kann, indem man die Krystalle dieses Salzes erwärmt, wobei sie zerfliessen und dann tropfenweise noch soviel Wasser zusetzt, bis beim Umschütteln auch der letzte Krystall in Lösung übergegangen ist) kann in einem mit einer Glastafel oder einem Uhrglase bedeckten Gefässe heftig geschüttelt, oder mit einem von Anfang an darin befindlichen Glasstabe (bei Luftzutritt) lebhaft umgerührt werden, ohne dass Krystallisation erfolgt; manchmal tritt diese aber schon beim blossen Wegnehmen der deckenden Glastafel, oder doch bei nur geringer Erschütterung des offenen Gefässes ein.

Zweiter Versuch. Eine übersättigte Glaubersalzlösung schiesst, sobald man einen festen Körper in dieselbe taucht, in Strahlen und Blättern von den Berührungspunkten aus, an; wenn dieser aber vorher erhitzt wurde, so kann man ihn nach dem Erkalten in die Flüssigkeit tauchen und diese damit umrühren, ohne irgend eine Veränderung darin hervorzubringen. Dieser Versuch gelingt eben so gut wie mit einem Glasstabe, auch mit einem Platindrathe, Eisendrathe, u. s. w.

Dritter Versuch. Wird der erhitzte Glasstab oder Platindrath nach seinem Erkalten auf einer staubigen Glastafel hin und her

gerollt, so dass er sich mit Staub überdeckt, so bewirkt er das Erstarren der Lösung sogleich. Wird er hingegen in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt, so erlangt er die verlorene Wirksamkeit auf die übersättigte Lösung nicht wieder.

Vierter Versuch. Ein fester Körper, der nie der Luft ausgesetzt war, also auch von Staub frei ist, kann das Erstarren der übersättigten Lösung nicht herbeiführen. Zu diesem Zwecke setzte ich der Glaubersalzlösung einen Tropfen Bariumchlorid zu; es entstand ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der sich, ohne irgend eine Wirkung auszuüben, absetzte.

Es handelte sich nun zumeist darum, den Einfluss eines Glasstabes auf die Flüssigkeit zu erforschen, der auf einem anderen Wege als dem des Erhitzens vom anhängenden Staube befreit worden war. Gelingt es, ihm mittelst einer solchen Methode seine Wirksamkeit auf die übersättigte Lösung zu entziehen, so gibt dies einen sprechenden Beweis ab für die Richtigkeit der aufgestellten Ansicht.

Fünfter Versuch. Ich setzte zu diesem Zwecke einen Glasstab eine Zeit lang der Wirkung kalter Schwefelsäure aus. Bevor ich zu dem Versuche selbst schreiten konnte, musste ich ihn von der Schwefelsäure befreien und auf eine Weise trocknen, welche jeden Staub möglichst fern hielt. Ich schlug hierzu drei Methoden ein, welche sämmtlich zum Ziele führten.

a) Der Glasstab wurde mit Wasser von der Schwefelsäure gereinigt, und hierauf unter der Luftpumpe getrocknet.

b) Der zuvor in eine Spitze ausgezogene Glasstab wurde durch eine dünne Kautschukplatte gebohrt und durch die Öffnung gezogen; nachdem dies Verfahren mehrmals wiederholt worden war, war er trocken und konnte zu dem Versuche verwendet werden.

c) Der Glasstab wurde mit Wasser gewaschen und hierauf in einem Strom von trockener staubbefreiter Luft getrocknet. Ich bediente mich hierbei des weiter unten angegebenen Apparates zur Luftreinigung, indem ich nur die zweite U-förmige Röhre entfernte und statt des Kölbchens mit der Salzlösung eine weitere Glasröhre (zur Aufnahme des Glasstabes) durch einen Kork mit dem ersten U-förmigen Rohre verband; dieselbe war auf der anderen Seite mittelst eines durchbohrten Korkes und einer unter Wasser tauchenden Glasröhre abgesperrt. Vor dem Versuche war die zur Auf-

nahme des Glasstabes bestimmte Röhre mittelst Schwefelsäure und Wasser von Staub befreit worden.

Der durch eines dieser Mittel von Staub gereinigte Glasstab hatte seine Wirksamkeit auf die übersättigte Lösung vollkommen verloren. Wurde er aber auf einer staubigen Glastafel gerollt, so erlangte er, wie es auch bei dem erhitzten Glasstabe der Fall war, seine verlorene Fähigkeit, die Salzlösung erstarren zu machen, wieder.

Wenn man Luft in ihrem natürlichen Zustande durch eine übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron streichen lässt, so veranlasst sie, wie Loewel dargethan hat und ich mich mehrfach überzeugt habe, schon nach mehreren Minuten das Festwerden der Flüssigkeit. Ich versuchte nun die Luft vom Staube zu befreien und dann in das übrigens wohlverschlossene Kölbchen mit der übersättigten Lösung eintreten zu lassen.

Sechster Versuch. Zu diesem Behufe wurde ein mit Luft gefüllter Gasometer mit einem 1 Centim. weiten, ½ Meter langen Glasrohre mit Kupferoxyd in Verbindung gesetzt, und dies mittelst eines Kautschukröhrchens mit einem U-förmig gebogenen Rohre verbunden, welches mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthielt; an dieses schloss sich ein zweites U-förmiges Rohr mit Bimssteinstücken, die mit Wasser benetzt waren, und endlich daran ein Kölbchen, was etwas über die Hälfte mit der übersättigten Lösung angefüllt war. Dasselbe war durch einen Kork verschlossen, in welchen zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren eingepasst waren; die eine von ihnen stand durch ein Kautschukröhrchen mit dem zweiten U-förmigen Rohre in Verbindung und tauchte anderseits 1 Centim. tief unter den Flüssigkeitsspiegel, die andere ging nur bis in den Hals des Kolbens, und tauchte mit dem andern abwärts gebogenen Ende unter Wasser.

Die Luft sollte mittelst des Gasometers durch den Apparat gepresst und auf ihrem Wege durch glühendes Kupferoxyd und Schwefelsäure von allem Staube befreit, dann aber noch mit Wasserdampf versehen werden, um nicht durch Wasserentziehen in Folge ihrer Trockenheit verändernd auf die Lösung einzuwirken. Auf der anderen Seite war die Lösung durch das zweite, unter Wasser tauchende Glasrohr gegen den Zutritt der freien Luft geschützt.

Als ich bei diesem Versuche, während der Gasometerhahn noch geschlossen war, die ersten glühenden Kohlen an das Rohr mit

Kupferoxyd legte, so trat durch die Ausdehnung der erwärmten Luft eine Blase in die Lösung und bewirkte, da sie noch nicht vom Staube befreit war, das augenblickliche Erstarren der Flüssigkeit. Die wiederhergestellte Lösung wurde noch warm mit dem Apparate in Verbindung gesetzt und die Röhre mit Kupferoxyd ganz von glühenden Kohlen umlegt, bevor die Flüssigkeit im Kölbchen völlig erkaltet war. Nun wurde der Gasometerhahn so weit geöffnet, dass ungefähr von Secunde zu Secunde eine Blase durch die Flüssigkeit strich. Nach vier Stunden des ununterbrochenen Ganges zeigte sich nicht die mindeste Veränderung in der im Kölbchen befindlichen Lösung und ich hielt den Versuch für beendet, nachdem ich noch einige Minuten lang einen äusserst raschen Strom durchstreichen liess. Gewöhnliche Luft bewirkte schon nach fünf Minuten das Erstarren derselben Lösung.

Die schon oben erwähnten Versuche Loewel's, welche zeigen sollen, unter welchen Umständen die Luft ihre Wirkung auf die übersättigte Lösung verliert, sind weitere, sehr geeignete Belege für meine Ansicht.

Es bleibt jetzt nur noch der Einfluss tropfbarflüssiger Körper auf die übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron zu untersuchen. Dies unterliegt vielen Schwierigkeiten, doch scheint nach den darüber angestellten Versuchen sich Folgendes zu ergeben:

Flüssigkeiten, welche keine Adhäsion zur Salzlösung haben, sich also nicht mit ihr mischen, wie Quecksilber, Öl, üben überhaupt gar keine Wirkung auf sie aus.

Gesättigte Salzlösungen, die in keiner Weise chemisch darauf einwirken, führen das Erstarren der Flüssigkeit nicht herbei. Ein Tropfen einer Flüssigkeit, in der schwefelsaures Natron unlöslich ist, und welche es selbst aus verdünnteren Lösungen fällen kann, bewirkt an den Berührungsstellen die Bildung von Krystallen, welche rasch die Krystallisation in der ganzen Flüssigkeit herbeiführen. Derart scheint die Wirkung von gesättigter Chlornatriumlösung, Alkohol u. s. w. zu sein.

Bei der durch was immer für ein Mittel eingeleiteten plötzlichen Krystallisation beobachtete ich stets, wie schon bekannt, eine sehr merkliche Temperaturerhöhung, welche von dem Übergange des Salzes aus dem flüssigen in den festen Aggregat-Zustand herkommt.

Fasst man sämmtliche bisher gewonnene Resultate zusammen, so glaube ich, ist man zu folgenden Schlüssen berechtigt:

1. Durch mechanische Einwirkungen hervorgerufene Bewegung ist für sich allein nicht im Stande, wie Berthollet glaubte, das plötzliche Erstarren einer übersättigten Lösung von schwefelsaurem Natron herbeizuführen. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den Versuchen, welche Prof. Schrötter über das Gefrieren des Wassers anstellte, in denen derselbe zeigte, dass bis — 12° abgekühltes Wasser im luftleeren Raume trotz starken Rüttelns nicht erstarrte [1]). Derselbe wies auch ein gleiches Verhalten bei flüssigem, unter 0° abgekühltem Phosphor nach [2]).
2. Die plötzliche Krystallisation steht in keinem directen Zusammenhange mit dem Erwärmen oder Erkalten der eingetauchten Körper.
3. Feste Körper, welche sorgfältig vom Staube gereinigt sind, üben keine Wirkung auf die übersättigte Lösung aus.
4. Wenn man die Luft von Staub befreit, so hat sie damit auch jede Wirksamkeit auf die übersättigte Lösung verloren.
5. Flüssigkeiten üben keine andere als nur eine chemische Wirkung auf die Lösung von schwefelsaurem Natron aus.

Hieraus folgt nun, dass es nur der in der Luft befindliche oder den nicht besonders davon gereinigten Körpern anhängende Staub ist, welcher das Erstarren der übersättigten Glaubersalzlösung unter den genannten Umständen bewirkt.

Es liegt sehr nahe, dass man die Erscheinungen, welche sich an den übersättigten Lösungen anderer Salze zeigen, auf dieselbe Weise wird erklären können. Einige Versuche, die ich mit borsaurem Natron anstellte, liessen in der That auf ein gleiches Verhalten schliessen. Auch dürfte dadurch ein Licht auf manche noch dunkle Thatsachen fallen, z. B. dass Eisessig, der in einem verschlossenen Gefässe bis — 12° abgekühlt wird, beim Öffnen und Schütteln desselben von der Oberfläche aus strahlig erstarrt [3]) u. s. w.

---

[1]) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften. Bd. X, S. 527.

[2]) Denkschriften der kais. Akademie der Wissenschaften. Bd. I, S. I.

[3]) Lowitz (Chem. Annalen von Crell, Bd. I, S. 209). — Geiger (Journal für Chem. u. Phys. von Schweigger, Bd. XV, S. 231).

Um über die Art und Weise, in welcher überhaupt der Staub hier wirkt, Aufschluss zu erhalten, suchte ich die Wirkung feiner pulverförmiger Körper auf eine übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron zu erforschen. Es kommt hier begreiflicher Weise auf den Grad der feinen Vertheilung an und es ist denkbar, dass vielleicht keines unserer künstlich dargestellten Pulver oder doch nur eines oder das andere dem Staub in seiner Wirkung gleichkommt. Auch wird der Versuch dadurch erschwert, dass es nicht immer leicht zu entscheiden ist, ob die Lösung durch das hineingebrachte Pulver oder durch den beim Öffnen des Gefässes etwa hineinfallenden Staub erstarrt ist. Aus wiederholten Versuchen scheint sich Folgendes herauszustellen:

Russ bewirkt, von den einzelnen Berührungspunkten aus, die Krystallisation der Lösung. Platinmohr wirkt ebenso, und zwar gleicherweise ob er zuvor ausgeglüht wurde oder nicht. Gebeuteltes und hierauf geschlemmtes Glaspulver, welches durch Erhitzen oder durch Behandeln mit Schwefelsäure von Staub gereinigt wurde, scheint gleichfalls die plötzliche Krystallisation einleiten zu können. Dagegen äusserten Platinschwamm und durch Fällung entstandener schwefelsaurer Baryt gar keine Wirkung auf die übersättigte Lösung, nachdem sie durch Erhitzen von Staub befreit worden waren.

Die durch was immer für ein Mittel erstarrte Lösung, in der sich der Staub oder das ihn vertretende Pulver befindet, kann durch Erwärmen wieder flüssig gemacht werden, ohne dass nach dem Erkalten irgend eine Wirkung von diesen Pulvern auf die Flüssigkeit erfolgt. Die einzelnen Theilchen des pulverförmigen Körpers werden nämlich durch die eindringende Flüssigkeit von einander getrennt und verhalten sich dann wie Theilchen der Flüssigkeit selbst. Ähnlich kann auch die durch Alkohol oder gesättigte Kochsalzlösung erstarrte Lösung von schwefelsaurem Natron durch Erwärmen wieder flüssig werden, ohne durch die Berührung mit den genannten Flüssigkeiten beim Erkalten wieder zu erstarren.

Im Vorhergehenden wurden blos die Umstände untersucht, welche das plötzliche Erstarren einer übersättigten Glaubersalzlösung herbeiführen, ohne die letzte Ursache dieser Erscheinung, welche auch bei so vielen anderen Flüssigkeiten eintritt, näher in Betrachtung zu ziehen. Es dürfte überhaupt im gegenwärtigen Augenblicke gewagt sein, auf eine solche Erklärung einzugehen. Dass die jetzt

gewöhnliche Vorstellung von der Trägheit der Moleküle keine genügende Erklärung der Erscheinungen darbietet, wurde bereits erwähnt, und die angeführten Thatsachen schliessen wohl eine solche, ohnedies unbestimmte Vorstellung aus. Eben so wenig dürfte die erwähnte Ansicht Loewel's als eine Erklärung gelten können, da sie statt einer solchen eigentlich nur ein Wort einführt. Für jetzt wird man wohl dabei stehen bleiben müssen, dass durch die bei der feinen Vertheilung der Körper vermehrte Flächenanziehung eine Annäherung der Moleküle herbeigeführt werden mag, die wenigstens die Möglichkeit einer Einleitung zur Krystallisation darbieten dürfte.

Indem ich, wenigstens im vorliegenden Falle, die Trägheit der Moleküle in Abrede stelle, muss ich trachten auch eine genügende Erklärung jener andern Thatsache zu geben, welche man jetzt durch diese Annahme erklärt, ich meine die Thatsache, dass man eine in der Wärme gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron unverändert abkühlen kann, so dass beim Sinken der Temperatur weit mehr von dem Salze sich in Lösung befindet, als eigentlich jener Temperatur entspricht. Loewel scheint gleichfalls das Auffallende und Unerklärte dieser Erscheinung gefühlt zu haben und deutet an, dass hierbei vielleicht das Salz $NaO. SO_3$, 10HO in das leichter lösliche $NaO. SO_3$, 7HO übergeht, dieses aber beim plötzlichen Festwerden durch Einwirkung der Alles vermögenden katalytischen Kraft wieder in $NaO. SO_3$, 10HO sich verwandelt. Verfolgt man indess diesen Gedanken, so kann man in Verbindung mit den oben angeführten Thatsachen die Erscheinungen, welche sich bei einer übersättigten Glaubersalzlösung zeigen, ohne Zuhilfenahme einer besonderen Kraft, d. i. einer neuen Hypothese, wie ich glaube, in folgender Weise erklären:

Denkt man sich eine im Maximum gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron, so wird bei dem geringsten Sinken der Temperatur das darin befindliche Wasser nicht mehr hinreichen die ganze vorhandene Menge $NaO. SO_3$, 10HO in Lösung zu erhalten; statt aber, dass der nun frei werdende kleine Theil davon sich als solcher abscheidet, wird er sich in $NaO. SO_3$, 7HO und Wasser, was zu dessen Lösung dient, zerlegen.

Zur Abkürzung will ich im Folgenden $NaO . SO_3$, 10HO mit (10) und $NaO . SO_3$, 7HO mit (7) bezeichnen.

Ich erlaube mir hier zu bemerken, dass in den meisten Büchern für das Salz (7) noch die Formel $NaO . SO_3$, 8HO angegeben ist, obgleich Loewel [1]) die Unrichtigkeit derselben erwiesen hat.

Das Salz (7) zieht sowohl im festen wie gelösten Zustande begierig Wasser an, um sich in (10) zu verwandeln, kann daher stets nur in gesättigter Lösung bestehen. Die Gründe für diese Annahme werden sich im Folgenden zeigen.

Mit dem allmähligen Sinken der Temperatur wird beständig ein Quantum (10) sich in (7) verwandeln und immer werden die beiden gesättigten Lösungen der Salze (10) und (7) (entsprechend der jeweiligen Temperatur) neben einander bestehen. Bringt man nun eines der bekannten, die plötzliche Krystallisation herbeiführenden Mittel in Berührung mit der auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlten Flüssigkeit, so wird, indem die Theilchen einander genähert werden, (10) anschiessen, das dadurch frei gewordene Wasser (welches früher zur Lösung dieses (10) gedient hatte) wird, anstatt den (10) Krystall wieder aufzulösen, etwas von der (7) Lösung in (10) Lösung überführen; diese wird sogleich dazu verwendet die entstandenen (10) Krystalle zu vergrössern, dadurch wird wieder etwas Wasser frei u. s. w. wird, indem parthienweise Wasser frei wird und dadurch die (7)- in (10) - Lösung und (10) Krystall übergeht, sehr rasch die Flüssigkeit sich in Krystalle des Salzes (10) verwandeln, so dass zuletzt nur eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte (10) Lösung übersteht. Das Wasser, welches hier bald Verbindungen eingeht, bald wieder austritt und Alles vermittelt, spielt hier fast eine ähnliche Rolle wie die Schwefelsäure bei der Ätherbildung, oder die freie Oxalsäure bei der Verwandlung des Oxamid's in Oxalsaures Ammoniak.

Je weniger (10)- und je mehr (7)- Lösung sich in der Flüssigkeit befindet, wenn man den Versuch macht, somit je niedriger die Temperatur bei dem Versuche ist, desto vollständiger wird auch das Erstarren sein.

Wenn man ein Pulver oder einen nicht zuvor von Staub gereinigten festen Körper in die Flüssigkeit bringt, so werden von den betreffenden Punkten aus, sich Strahlen bilden, welche sich sehr rasch durch die ganze Flüssigkeit fortpflanzen; eine Lösung hingegen

[1]) Annales de Chim. et de Phys. (3) XXXIII, S. 334.

welche durch heftiges Schütteln an der Luft erstarrt ist, wird in Folge der zahlreichen Berührungspunkte eine Menge kleiner Nadeln wahrnehmen lassen.

Setzt man die Abkühlung der die Salze (10) und (7) neben einander enthaltenden Flüssigkeit unter unsere gewöhnliche Temperatur fort, so wird die Menge der vorhandenen (10) Lösung so lange abnehmen, bis in einem gewissen Zeitpunkte nur (7) Lösung sich in der Flüssigkeit befindet. Geht die Abkühlung nun noch weiter vor sich, so wird das vorhandene Wasser nicht alles (7) in Lösung erhalten können, sondern dasselbe wird herauskrystallisiren. Sobald sich der erste (7) Krystall gebildet hat, so wird er in der gesättigten Lösung anwachsen und durch das hierbei freiwerdende Wasser (welches früher zur Lösung von (7) diente) ein Theil der Lösung (7) in (10) Lösung übergehen; die noch vorhandene (7) Lösung wird theilweise zum Wachsthum der (7) Krystalle verwendet werden, theilweise in (10) Lösung übergehen, so dass am Boden des Gefässes sich (7) Krystalle befinden werden, die überstehende Flüssigkeit aber nur (10) Lösung enthält. Kühlt man noch weiter ab, so wird diese überstehende Flüssigkeit sich wieder in (10)- und (7)- Lösung trennen; die letztere wird sogleich zur Vergrösserung der (7) Krystalle verwendet werden, so dass bei immer fortgesetzter Abkühlung sich stets wachsende Krystalle (7) am Boden, und eine für die jeweilige Temperatur gesättigte (10) Lösung in der Flüssigkeit befinden werden. Die äusserste Grenze wird hier sein, wenn die Flüssigkeit ganz erschöpft und alles ursprüngliche NaO, SO_3 als (7) Krystalle herausgefallen ist, während die überstehende Flüssigkeit reines Wasser ist, was bei jener niedrigen Temperatur gar nichts mehr von dem Salze gelöst zu erhalten vermag.

Ganz dasselbe geschieht, wenn man die Flüssigkeit, welche die Salze (10) und (7) in gesättigten Lösungen neben einander enthält, bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlässt. Sie wird sich allmählig in eine blosse (7) Lösung verwandeln, diese wird Krystalle von (7) absetzen; dadurch wird die überstehende Flüssigkeit in (10) Lösung übergehen und dieses Verhältniss wird nun fortbestehen bis alles Wasser verdunstet und alles ursprüngliche NaO, SO_3 in Krystalle von (7) übergegangen ist.

Bringt man eine Lösung von schwefelsaurem Natron, welche durch längeres Stehen im bedeckten Gefässe Krystalle von (7)

abgesetzt hat, durch eine der bekannten Methoden zum plötzlichen Krystallisiren, so geht folgender Process vor sich: In der gesättigten (10) Lösung schiessen Krystalle von (10) an; das Wasser, welches früher zu ihrer Lösung gedient hatte, verwandelt die am Boden liegenden Krystalle von (7) in (10) Krystalle, indem sie unter Beibehaltung ihrer äusseren Form zerspringen und dadurch undurchsichtig und milchweiss werden. Diese Thatsache, die sich nicht leicht anders erklären lässt, ist ein bedeutendes Argument für meine Betrachtungsweise und liefert auch den directen Beweis dafür, dass die Krystalle (7) sich begierig mit Wasser verbinden.

Die Versuche von Ogden, Coxe, Ziz und meine eigenen in Bezug auf die Bildung der Krystalle (7) bei niedriger Temperatur, beim längeren Stehenlassen der in der Wärme gesättigten Lösung (durch Verdunstung), sowie in Rücksicht des letzterwähnten Phänomens, stimmen vollkommen mit den aus der aufgestellten Theorie abgeleiteten Resultaten überein.

Bisher wurden stets die Lösungen der Salze (10) und (7) in der übersättigten Lösung als ohne gegenseitige Wirkung neben einander befindlich gedacht. Dies ist der einfachste Fall für die theoretische Durchführung. Es ist aber schon von vorn herein sehr wahrscheinlich, dass sie, namentlich in Bezug auf die Löslichkeit, einen Einfluss auf einander ausüben werden, wodurch auch die im Vorhergehenden dargelegten Folgerungen, ohne sich im Wesentlichen zu ändern, auf verschiedene Weise modificirt werden können. So ist z. B. nach Loewel die über den herausgefallenen Krystallen (7) stehende Flüssigkeit reicher an NaO, SO_3 als eine bei derselben Temperatur gesättigte Lösung von (10), was wohl darin begründet sein mag, dass noch (7) Lösung in der Flüssigkeit zurückgehalten wird. Für die weiteren Betrachtungen ist dies übrigens ohne Einfluss.

Nach der hier entwickelten Anschauungsweise kann im vorliegenden Falle von einer übersättigten Lösung in der eigentlichen Bedeutung dieses Wortes nicht mehr die Rede sein, sondern ihre Stelle wird von den zwei gesättigten Lösungen der Salze (10) und (7) eingenommen.

Die im Voranstehenden gegebene Erklärung lässt noch viele Erscheinungen, auf welche man jetzt die Annahme der Trägheit der Moleküle stützt, wie z. B. die Abkühlung des Wassers unter 0°,

unbeachtet. Es ist sehr wohl möglich, dass in diesen Fällen ganz andere Erklärungsgründe gelten, ohne dass damit die hier gegebene Erklärung einer Reihe von Erscheinungen umgestossen wird, die man bisher nur durch die Trägheit der Moleküle begreiflich fand.

Schliesslich muss ich noch dankbar der Freundlichkeit und Güte erwähnen, mit der Herr Prof. Schrötter, in dessen Laboratorium ich arbeite, meine Bemühungen unterstützte.

Beitrag zur Theorie der gemischten Farben.

Von **Joseph Grailich**,

ord. Eleven am k. k. physikal. Seminar.

Mit II Tafeln.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 6. April 1854.)

Aufgefordert durch Herrn Regierungsrath von Ettingshausen über die Mischung der Farben Studien zu machen, habe ich es versucht, das Problem einer Behandlung zu unterwerfen, die ihre Rechtfertigung in der Überzeugung findet, dass die Undulationstheorie, die sich bisher so fruchtbar und ergiebig in allen Zweigen der Optik erwies, auch in dieser Frage eine Lösung enthalten müsse, die über manche Zweifel und Schwankungen Licht und Gewissheit verbreiten dürfte. Ich habe daher das ganze Problem als eine reine Interferenz-Erscheinung betrachtet, bei der nur statt constanter, variable Wellenlängen in der Rechnung auftreten; die Rechnung selbst ist ganz einfach und nur durch die zahllosen Auflösungen transcendenter Gleichungen lästig, wie ich denn auch nicht bezweifle, dass es nur diesem Umstande zuzuschreiben ist, dass bisher ausser Challis und Wrede sich Niemand mit der Interferenz verschiedenfarbiger Strahlen beschäftigte. Nur der feste Glaube, dass auf diesem Wege einige Aufklärung zu finden sei über noch ungelöste Schwierigkeiten, konnte mich an dieser mühevollen Arbeit festhalten.

Die Abhandlung ist in fünf Abschnitte getheilt, von denen ich gegenwärtig die ersten drei vorlege, die zum Theil das Material enthalten, aus welchem die Resultate in den nächsten zwei Abschnitten